

7

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-159925

(P2000-159925A)

(43) 公開日 平成12年6月13日 (2000. 6. 13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 J 11/14		C 0 8 J 11/14	4 D 0 0 4
B 0 9 B 3/00	Z A B	11/28	4 F 3 0 1
C 0 8 J 11/28		B 0 9 B 3/00	Z A B
			3 0 4 P

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-340416

(22) 出願日 平成10年11月30日 (1998. 11. 30)

(71) 出願人 000002934

武田薬品工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

(72) 発明者 児玉 勝久

大阪市淀川区十三本町二丁目17番85号 武

田薬品工業株式会社化学品カンパニー内

(74) 代理人 100067828

弁理士 小谷 悦司 (外1名)

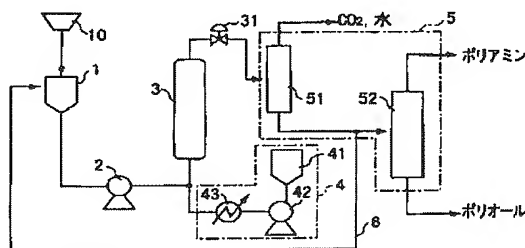
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン樹脂の分解回収設備

(57) 【要約】

【課題】 連続化、エネルギーコスト低減、設備の小型化、シュレッダーダストの異物除去、分解のために必要な物質の使用量削減等を解決し得るポリウレタン樹脂の分解回収設備の提供。

【解決手段】 ポリウレタン樹脂を分解し、ポリアミン化合物および/またはポリオール化合物として回収するための分解回収設備であって、ポリウレタン樹脂を流動化させるための流動化手段と、流動化された分解対象化合物を超臨界水または高温高压水で加水分解するための反応器と、反応器へ超臨界水または高温高压水を供給するための水供給手段と、反応器から排出される分解反応生成物に対し、脱水、付加、蒸留、分離、分液等の後処理を行って、ポリアミン化合物および/またはポリオール化合物を回収する後処理手段とを備えるものである。



(2)

特開 2000-159925

2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリウレタン樹脂を分解し、ポリアミン化合物および／またはポリオール化合物として回収するための分解回収設備であって、

ポリウレタン樹脂を流動化させるための流動化手段と、流動化された分解対象化合物を超臨界水または高温高压水で加水分解するための反応器と、

反応器へ超臨界水または高温高压水を供給するための水供給手段と、

反応器から排出される分解反応生成物に対し、脱水、付加、蒸留、分離、分液等の後処理を行って、ポリアミン化合物および／またはポリオール化合物を回収する後処理手段とを、備えることを特徴とするポリウレタン樹脂の分解回収設備。

【請求項 2】 流動化手段が、ポリウレタン樹脂をポリアミン化合物によるアミノリシスによって分解液状化するための分解槽を備える請求項 1 に記載の分解回収設備。

【請求項 3】 流動化された分解対象化合物を反応器へ連続的に供給する過程に濾過手段を備える請求項 1 または 2 に記載の分解回収設備。

【請求項 4】 反応器の下流の任意の位置から、液状の分解反応生成物の一部を流動化手段へ還流させる還流手段を備える請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の分解回収設備。

【請求項 5】 後処理手段が、分解反応生成物から水を除去するための脱水手段と、さらに、ポリアミン化合物および／またはポリオール化合物を分離回収するための分離回収手段を備える請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の分解回収設備。

【請求項 6】 請求項 5 に記載の脱水手段から排出される水を、水供給手段へ還流させるための水還流手段を備える請求項 5 に記載の分解回収設備。

【請求項 7】 請求項 4 に記載の還流手段が、請求項 5 に記載の脱水手段と分離回収手段との間に配置されている請求項 5 に記載の分解回収設備。

【請求項 8】 後処理手段が、請求項 5 に記載の脱水手段と分離回収手段との間に、さらにポリアミン化合物とポリオール化合物とを粗分離するための粗分離手段を備えると共に、請求項 4 に記載の還流手段が、粗分離の結果得られるポリアミン化合物を主体とする排出物を還流するものである請求項 5 に記載の分解回収設備。

【請求項 9】 後処理手段が、請求項 5 に記載の脱水手段と分離回収手段との間に、さらにポリアミン化合物とポリオール化合物とを粗分離するための粗分離手段を備えると共に、請求項 4 に記載の還流手段が、粗分離の結果得られるポリオール化合物を主体とする排出物を還流するものである請求項 5 に記載の分解回収設備。

【請求項 10】 請求項 4 に記載の還流手段が、分離回収手段を経たポリアミン化合物を還流するものである請

求項 5 に記載の分解回収設備。

【請求項 11】 請求項 4 に記載の還流手段が、分離回収手段を経たポリオール化合物を還流するものである請求項 5 に記載の分解回収設備。

【請求項 12】 流動化手段が、分解槽に加え、該分解槽から排出された流動化物を加水分解対象化合物と非加水分解対象化合物とに分離するための中間分離槽を備えると共に、中間分離槽から排出される非加水分解対象化合物を請求項 5 に記載の分離回収手段へ送給する送給手段を備える請求項 5 に記載の分解回収設備。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリウレタン樹脂製品の成形加工工程で生み出される切断片や製品として利用された後の廃品等を化学的に分解し、ポリウレタン樹脂の原料であるポリアミン化合物およびポリオール化合物として回収するための工業的に有利な分解回収設備に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリウレタン樹脂は、軟質、半硬質、硬質ウレタンフォームとして、ソファ、ベッド等の家具や寝具、自動車のシート等のクッション材、冷蔵庫等の断熱材等に広範囲かつ多量に用いられており、またエラストマーとして、靴底、タイヤ、ベルト等にも多く使用されている。最近、資源の保護、環境保全が重要視されていることから、各種プラスチック製品のリサイクル、リユース方法が個々に検討されており、ポリウレタン樹脂もその例外ではない。

【0003】これまで知られているポリウレタン樹脂のリサイクル方法としては、①マテリアル（材料）リサイクル技術、②ケミカル（化学）リサイクル技術、③エネルギーリサイクル技術、に大別できる。①のマテリアルリサイクル技術は、ポリウレタンフォームのリボンや圧縮成形等の手段でクッション材として再利用する方法、フォームやエラストマーを粉砕し、新たな原料に充填剤等として混合利用する方法等が検討されている。②のケミカルリサイクル技術は、ポリウレタン樹脂をその原料あるいは原料として利用可能な化学物質に分解して再利用する方法で、グリコール分解法、アミン分解法、加水分解法等が知られている。③のエネルギーリサイクル技術は、ポリウレタン樹脂を直接燃料としたり、水蒸気や燃料ガスを得ることにより、エネルギー資源として利用するものである。

【0004】上記①の技術は、製品における品質面での問題発生は避けられず、用途が一部に限られる。②の技術は、燃焼による有害物質の発生等、新たな公害問題を引き起こす危険性が指摘されている。こういった観点から、②のケミカルリサイクル技術を経済的かつ工業的に実施することができれば、回収される化合物の応用範囲も広いため、理想的なリサイクル技術ということがで

(3)

特開2000-159925

3

4

き、ケミカルリサイクル技術の工業的実施のための設備の開発が囑望されている。

【0005】ケミカルリサイクル技術の中のグリコール分解法やアミン分解法は、ポリウレタン樹脂中に存在するウレタン結合、尿素結合、ビュレット結合、アロファネート結合等種々の結合のうち、比較的分解を受けやすいウレタン結合、ビュレット結合、アロファネート結合をグリコールやアミン化合物で切断し、低分子量化して液状化するものである。その際分解剤として使用したグリコールやアミンは新たにウレタン結合や尿素結合を生成して、液状分解物中に取り込まれるため、これらの分解法では、ポリウレタン樹脂の出発原料であるポリオールや、ポリイソシアネートの中間体であるポリアミン化合物にまで分解して回収できないため、回収物の用途が限定されるという問題がある。

【0006】一方、高温・高圧の水を分解剤としてポリウレタン樹脂を加水分解する方法が、本願出願人によって既に提案されている(WO98/34904)。しかし、この提案はポリウレタンフォームを加熱減容化して、加水分解手段に供給するに留まっているため、工業的に実施する場合の効率的な連続化装置を提供するという点からは、原料供給手段にさらなる改善が必要であった。さらに、例えば繊維等と複合化されて使用された自動車のシートのシュレッダーダストをリサイクルする場合に、異物が反応経路に混入し、閉塞を起こすという問題が発生することも考えられる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明では、ポリウレタン樹脂を高温高圧水等で連続的に分解・回収するための設備で、かつ、連続化、エネルギーコスト低減、設備の小型化、シュレッダーダストの異物除去、分解のために必要な物質の使用量削減等の問題を解決することのできる分解回収設備の提供を課題として掲げた。

【0008】

【課題を解決するための手段】請求項1に係る発明は、ポリウレタン樹脂を分解し、ポリアミン化合物および/またはポリオール化合物として回収するための分解回収設備であって、ポリウレタン樹脂を流動化させるための流動化手段と、流動化された分解対象化合物を超臨界水または高温高圧水で加水分解するための反応器と、反応器へ超臨界水または高温高圧水を供給するための水供給手段と、反応器から排出される分解反応生成物に対し、脱水、付加、蒸留、分離、分液等の後処理を行って、ポリアミン化合物および/またはポリオール化合物を回収する後処理手段とを、備えるものである。

【0009】この構成によれば、ポリウレタン樹脂を流動化させて反応器へ供給できるため、連続分解処理が可能となると共に、固体のポリウレタン樹脂を反応器で加水分解する場合に比べて、加水分解反応条件を緩和することができる。従って、加水比の低減、反応時間の低減

等が可能となり、その結果、反応器容積を小さくすることができる等と共に、水供給手段の要求性能を低くすることができる等、種々のコストダウンにつながる。

【0010】請求項2に係る発明は、流動化手段が、ポリウレタン樹脂をポリアミン化合物によるアミノリシスによって分解液状化するための分解槽を備えるものである。この構成によれば、ポリウレタン樹脂をポリアミン化合物によって容易に流動化することができ、連続化が容易となる。後述する設備を用いれば、加水分解後に得られるポリアミン化合物を還流して使用することもでき、資源節約に効果的である。なお、流動化手段としては、上記アミノリシスを利用する手段以外に、ポリオール化合物等の媒体を用いてポリウレタン樹脂をスラリー化する手段や、適当な溶媒を用いて溶液化する手段等がある。

【0011】請求項3に係る発明は、流動化された分解対象化合物を反応器へ連続的に供給する過程に濾過手段を備えるものである。流動化された分解対象化合物が異物を含む場合、濾過手段によって異物を除去することができ、反応器を含む下流の設備において、異物による閉塞等の不具合を起こすことがなくなる。

【0012】請求項4に係る発明は、反応器の下流の任意の位置から、液状の分解反応生成物の一部を流動化手段へ還流させる還流手段を備えるものである。分解反応生成物には、ポリアミン化合物およびポリオール化合物が含まれているため、還流手段によって流動化手段へ還流させることにより、アミノリシスもしくはスラリー化の媒体として使用することができる。

【0013】請求項5に係る発明は、後処理手段が、分解反応生成物から水を除去するための脱水手段と、さらに、ポリアミン化合物および/またはポリオール化合物を分離回収するための分離回収手段を備えるものである。分離回収手段の前に脱水手段が配置されることにより分離回収手段のサイズダウンが可能である。

【0014】請求項6に係る発明は、請求項5に記載された発明において、脱水手段から排出される水を、水供給手段へ還流させるための水還流手段を備えるものである。加水分解反応に不可欠な水を再利用することができ、系外への排出物を少なくすることができる。

【0015】請求項7に係る発明は、請求項5に記載された発明において、還流手段が脱水手段と分離回収手段との間に配置されているものである。流動化には不要の水を除去した脱水後の液状の分解反応生成物を流動化手段へ還流させることにより、流動化に必要な分解反応生成物のみを流動化手段へ供給でき、設備全体のサイズダウンが可能となると共に、効率良い流動化が可能となる。

【0016】請求項8に係る発明は、請求項5に記載の発明において、後処理手段が、脱水手段と分離回収手段との間に、さらにポリアミン化合物とポリオール化合物

(4)

特開2000-159925

5

6

とを粗分離するための粗分離手段を備えると共に、請求項4に記載の還流手段が、粗分離の結果得られるポリアミン化合物を主体とする排出物を還流するものである。流動化に必要なポリアミン化合物を粗分離して流動化手段へ還流することができるため、設備全体のサイズダウンが可能となると共に、効率良い流動化が可能となる。

【0017】請求項9に係る発明は、上記ポリアミン化合物を主体とする排出物に代えて、ポリオール化合物を主体とする排出物を還流させるものである。流動化方法としてスラリー化を採用するときには有用である。

【0018】請求項10に係る発明は、還流手段が、分離回収手段を経たポリアミン化合物を還流するものである。より純度の高いポリアミン化合物を流動化手段へ還流して、効率の良いアミノリシスを行うことができ、設備全体のサイズダウンが可能となる。

【0019】請求項11に係る発明は、還流手段が、分離回収手段を経たポリオール化合物を還流するものである。より純度の高いポリオール化合物を流動化手段へ還流して、スラリー化を行うことができる。

【0020】請求項12に係る発明は、流動化手段が、分解槽に加え、該分解槽から排出された流動化物を加水分解対象化合物と非加水分解対象化合物とに分離するための中間分離槽を備えると共に、中間分離槽から排出される非加水分解対象化合物を分離回収手段へ送給する送給手段を備えるものである。

【0021】流動化手段でアミノリシスを行うと、流動化物には尿素結合含有化合物とポリオール化合物が含まれることとなるが、ポリオール化合物は回収目的化合物であって、もはや加水分解を行う必要がない。このため、ポリオール化合物を反応器へ送ることなく、分離回収手段へ送給すれば、反応器や後処理手段等の設備のサイズを小さくすることができる。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明の分解回収設備は、ポリウレタン樹脂を加水分解し、利用可能な有用物質にリサイクルするためのものである。まず、分解対象となるポリウレタン樹脂としては、ポリウレタン樹脂製品の成形加工工程で生み出される切断片や屑品、あるいは種々の分野で製品として利用された後の廃品等が挙げられる。ポリウレタン樹脂の種類としては、軟質ウレタンフォーム、半硬質ウレタンフォーム、硬質ウレタンフォーム等のフォーム類、エラストマー（注型、混練、熱可塑性エラストマー）、RIM製品、ISF（インテグラルスキンフォーム）等があるが、いずれも、本発明の設備によって分解可能である。また、シュレッターダストも流動化状態にした後、濾過手段によって異物を濾過することができるため、問題なく分解可能である。

【0023】ポリウレタン樹脂は、本発明の設備によって、その原料であるポリオール化合物と、ポリアミン化合物に分解されるので、これらの化合物を回収すること

により、ポリウレタン樹脂製造用原料として再利用することができる。

【0024】以下、本発明の分解回収設備の特徴を、図面を参照して説明する。図1には、本発明の分解回収設備の実施例を示した。1は流動化手段、2が流動化された分解対象化合物を反応器3へ供給するための供給手段、3は分解対象化合物と超臨界水または高温高压水を接触させて加水分解を行うための反応器、4は反応器へ超臨界水または高温高压水を供給するための水供給手段、5は後処理手段、6は還流路である。なお、10は、流動化手段1へポリウレタン樹脂を投入する投入手段であり、31は圧力調整弁である。

【0025】ポリウレタン樹脂は、投入手段10から連続的またはバッチ的に流動化手段1へ投入される。投入手段10としては、ホッパーや貯槽を用いることができる。分解対象のポリウレタン樹脂がシュレッターダストのように細断されていない場合には、投入手段10へポリウレタン樹脂を蓄える前に、カッターミル、ローミル、ハンマーミル等の破砕機でポリウレタン樹脂を細断しておくことが望ましい。細断後のポリウレタン樹脂を投入手段10へ送給するには、ロータリフィーダーやベルトフィーダー等の粉体供給機を利用すればよい。

【0026】流動化手段1では、ポリウレタン樹脂を流動化させる。流動化方法としては、①ポリウレタン樹脂にポリアミン化合物を反応させて、アミノリシスによって、ポリウレタン樹脂をポリオール化合物と尿素結合含有化合物へと分解する、②ポリオール化合物あるいは他の液状媒体を用いて、物理的攪拌によってスラリー状態とする、③ポリウレタン樹脂を溶解する溶媒を用いて溶液状にする、等の方法がある。

【0027】これらの方法に対応した流動化手段1としては、分解、スラリー化、または、溶解するための容器と攪拌機構を持つ装置を用いる。具体的には、攪拌機付き槽型反応器、横型反応器、V型または二重円錐型容器回転型混合機、リボン型や円錐型のスクレーパー付きの機械攪拌型混合機等がある。連続的に分解回収を行う場合には、容器回転型混合機、機械攪拌型混合機、横型反応器等を用いることが好ましい。横型反応器としては、特開平10-342に記載されている高粘度物質攪拌用横型反応器を用いると、効率よく流動化できる。

【0028】上記①～③のうち、最も好ましい流動化方法は①のアミノリシスである。アミノリシスによって、加水分解を行う前に、回収目的化合物であるポリオール化合物が得られるため、アミノリシス後にポリオールを分離回収装置へ送給すれば（請求項10に係る発明）、反応器以下の設備のサイズダウンが可能だからである。また、アミノリシスを、加水分解後に生成するポリアミン化合物を用いて行えば、資源節約になる。なお、アミノリシスの際には、若干量のポリオール化合物を共存させて、反応系の粘度を低減させることにより、反応が均一

(5)

特開2000-159925

8

7

に行われるようにしてもよい。アミノリシスを行う場合は、上記流動化手段の例として挙げた各装置の容器部分が「分解槽」となる。

【0029】アミノリシスのために用いられるポリアミン化合物としては、ポリウレタン樹脂を構成する原料ポリアミン化合物が利用でき、トリレンジアミン（TDA）、ジアミノジフェニルメタン、ポリメチルポリフェニルポリアミン等が代表的なポリアミン化合物として挙げられる。アミノリシスは、通常120～220℃で行われる。

【0030】流動化手段1で流動化された分解対象化合物は、ポンプ、スクリュウ型押出機等の供給手段2によって反応器3へ送り込まれる。このとき、流動化手段1と一体にまたは出口近傍に、濾過手段を設けても良い。シュレッターダストのように異物を含むポリウレタン樹脂を用いるときには、反応器3へ流動化物を送給する前に異物を取り除くことが、閉塞等の不都合を防ぐことができるからである。濾過手段は、流動化手段1と反応器3の間の任意の位置に配置することもできる。濾過手段としては、フィルター、回転円盤形濾過器、遠心分離器等が挙げられる。

【0031】反応器3では、加水分解反応を行う。アミノリシスによって流動化された分解対象化合物が反応器に送給された場合は、加水分解反応は、主として、尿素結合含有化合物の有する尿素結合の加水分解となる。また、アミノリシス以外の流動化手段の場合では、ポリウレタン樹脂の持つ種々の結合の加水分解となる。

【0032】この加水分解反応のためには、超臨界水または高温高压水が必要であり、反応器3として、水を超臨界または高温高压状態で保持できる反応器を用いる。水供給手段4は、水を超臨界または高温高压状態にして反応器3へ供給するものであり、図1の例では、水槽41、ポンプ42、加熱装置43から構成されている。また、加熱装置として熱交換器を用い、分解回収工程において高温で排出される媒体や他の加熱装置で加熱した媒体を利用して、水を加熱することも可能である。

【0033】供給手段4をポンプ42のみで構成し、加熱装置付き反応器へポンプ42で加圧した水を導入するような構成、あるいは加熱装置付き反応器へ水を導入した後に、シリンダー等を利用して密封状態のまま反応器の体積を減少させて高压状態とする構成を採用することもできる。

【0034】加水分解反応は、200～400℃で、この温度域で水が液状を保ち得る圧力（3～30MPa）で行う。水の重量は、流動化手段から反応器へ送り込まれる流動化物中の加水分解対象化合物1に対して、水が0.3～10.0（重量比、以下「加水比」という）となるように調製することが好ましい。より好ましい加水比は、1.0～5.0（水/加水分解対象化合物）である。

10

20

30

40

50

【0035】反応器3から排出される分解反応生成物は、圧力調節弁31を有する流路を介して後処理手段5に送られる。図1の例では、後処理手段5は、単蒸留装置からなる脱水手段51と蒸留塔からなる分離回収手段52から構成されている。分解反応生成物中には、水、二酸化炭素、ポリオール化合物、ポリアミン化合物が含まれているので、脱水手段51で水および二酸化炭素を除去し、分離回収手段52でポリオール化合物とポリアミン化合物を分離してそれぞれ回収することにより、本発明設備によるポリウレタン樹脂の分解回収工程が終了する。

【0036】脱水手段51としては、単蒸留装置、フラッシュドラム等からなるフラッシュ分離装置、蒸留塔等の（減圧）蒸留装置、吸着塔等の吸着装置、乾燥装置等が挙げられる。なお、フラッシュ分離装置では、反応器3内が高压状態となっているので、分解反応生成物を、圧力調節弁31を用いて大気圧下へ送り込む等の降压操作のみで脱水することができる。

【0037】分離回収手段52としては、単蒸留装置、蒸留塔等の（減圧）蒸留装置、薄膜蒸発装置や、脱ガス、抽出、遠心分離、濾過、圧搾、分別等が行える各装置等が挙げられる。後処理手段5には、脱水、分離以外にも、化学反応が可能な反応器等の付加手段（アルキレンオキシドをポリアミン化合物に付加させてポリオールとして回収する手段）や分液装置等を、単独または組み合わせて用いても良く、減圧または加圧状態で各処理を行ってもよい。いずれの手段も各装置を組み合わせることで構成することが可能である。分離回収手段52として蒸留塔を採用すると、塔頂から軽質分としてポリアミン化合物を、塔底から重質分としてポリオール化合物を回収することができる。

【0038】図1では、脱水手段51と分離回収手段52の間に還流手段6が配置され、脱水後の分解反応生成物を流動化手段1へ還流することができるように構成されている。還流手段6は、弁付きの還流路等である。還流手段6は、脱水手段51と分離回収手段52の間に配置する例に限定されず、反応器3の下流の任意の位置に配置することができる。アミノリシスでポリウレタン樹脂を流動化させる場合には、還流される流体中にポリアミン化合物が含まれていればよく、水やポリオール化合物が含まれていても構わないからである。ただし、アミノリシスの効率を考慮すると、反応系が希釈され過ぎることは好ましくなく、また不要な媒体を設備中に循環させることは、設備の大型化につながるため、還流手段6を脱水手段51の下流に設けることが好ましい。

【0039】図2には、本発明の設備の他の実施例を示した。図1と同一の構成の箇所には、同一番号を付している。この例では、後処理手段5は、脱水手段51と分離回収手段52の間に、遠心分離器からなる粗分離手段53が配置されて構成されている。粗分離手段53は、

(6)

特開2000-159925

9

10

予めポリアミン化合物とポリオール化合物を粗分離するものである。これらの粗分離手段としては、加熱の必要がなく、エネルギーコストが低く抑えられる手段を用いることが設備全体のランニングコストの点から好ましく、管型やデカンター型等の遠心沈降機、液体サイクロン、膜分離器、静置分離することのできる貯槽等が利用可能である。中でも、ポリアミン化合物がポリオール化合物よりも比重が重いことを利用して分離する方法、すなわち遠心沈降機、液体サイクロン、静置分離用貯槽等の採用が好ましい。このような粗分離手段53であれば、ポリアミン化合物を多く含む排出物が粗分離手段53の下側から排出されるので、分離回収手段52として蒸留塔を用いる場合に、このポリアミン化合物リッチな排出物を蒸留塔の中間より上部へ供給することが好ましい。蒸留塔のサイズやエネルギーコストを低減することができる。

【0040】61は還流手段であり、図2では、粗分離手段53のポリアミン化合物リッチな排出物が排出される流路からこの排出物を流動化手段1へ還流するように構成されている。また、還流手段61に変えて、または、還流手段61と共に、還流手段62を配置しても良い。還流手段62は、分離回収手段52を経たポリアミン化合物の一部を流動化手段1へ還流するものである。分離回収手段52として蒸留塔を用いる場合には、塔頂から回収されるポリアミン化合物や、蒸留塔の中間部よりも上部において取り出すことのできるポリアミン化合物リッチな生成物を、還流手段62によって還流することができる。

【0041】分離回収手段52においてエネルギーコストをかけて精製されたポリアミン化合物を、流動化手段1で行われるアミノリシス用として還流するのは、エネルギーの無駄が大きいく、また、一方で、純度の高いポリアミン化合物を還流させる方がアミノリシス反応の効率化という点からは好ましいため、還流手段62と還流手段61は、適宜選択してどちらかまたは両方を採用するとよい。いずれの還流手段であっても、アミノリシスに不要な水やポリオール化合物を、低エネルギーコストで除去して得られるポリアミン化合物リッチな還流物を得ることができ、その結果、流動化物の中からも水やポリオール化合物を低減させられるので、設備全体のサイズダウン、ランニングコスト低減につながる。なお、流動化方法として、ポリオール化合物によるスラリー化を選択する場合には、還流手段61を粗分離手段53の上側の排出口に設け、または、分離回収手段52の底部に設け、ポリオール化合物リッチな排出物を還流させればよい。

【0042】図2の7は、水還流手段である。71はコンデンサ、72はポンプ等の供給手段である。脱水手段51から排出された水をコンデンサ71で凝縮させて、供給ポンプ72で水槽41へ還流することができる。加

水分解反応において用いられる水に、ポリアミン化合物やポリオール化合物が含まれていても弊害はない上に、脱水手段51から排出された水を循環使用することにより、設備外への排水量を減らし、水の使用量を低減できるというメリットが生じる。

【0043】図3には、本発明設備の他の例を示した。図3では、流動化手段1が、分解槽11と、分解槽11から排出された流動化物を、加水分解対象化合物と非加水分解対象化合物とに分離するための中間分離槽12とから構成されている。流動化方法としてアミノリシス法を採用すると、分解槽11からの排出物は、ポリオール化合物と尿素結合含有化合物が主体となる。ポリオール化合物は、回収目的化合物であり、加水分解反応に供する必要はないため、中間分離槽12によって、非加水分解対象化合物であるポリオール化合物と、加水分解が必要な加水分解対象化合物とに分離することにより、反応器等の設備全体のサイズダウン、エネルギーコスト低減等のメリットが生じる。

【0044】中間分離槽12としては、粗分離手段53として例示した管型やデカンター型等の遠心沈降機、液体サイクロン、静置分離することのできる貯槽等を用いる。精密に分離する必要がないからである。なお、濾過手段を中間分離槽12の入口に配置しても良い。中間分離槽12から排出される非加水分解対象化合物は、分離精製のため、直接、分離回収手段52へポンプ等の送給手段13によって送給され、尿素結合含有化合物主体の加水分解対象化合物は、供給手段2によって反応器へと送られる。

【0045】以上、本発明設備を図1～3によって説明したが、本発明設備は各図の構成例に限定されるものでなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施することは、全て本発明に含まれる。

【0046】

【実施例】実施例1～3

ポリプロピレントリオール（「アクトコール79-56」：武田薬品工業社製：分子量3000：以下、PPGと略す）とトルイレンジイソシアネート（「タケネート80」：武田薬品工業社製：以下、TDIと略す）を用いて重合発泡させて、軟質ポリウレタンフォームを製造した。この軟質ポリウレタンフォームの密度は25 kg/m<sup>3</sup>であった。

【0047】このフォームの分解回収実験を、図1に記載した分解回収設備を用いて行った。まず、上記軟質ポリウレタンフォームを細断してホッパー（投入手段10）へ入れ、一定量のフォームを攪拌機付き槽型反応器（流動化手段1）に投入した。次いで、トルイレンジアミン（TDA）とPPG（系の粘度低減のため）の等量混合液をウレタンフォームの投入量に対して6倍（重量）：添加し、170℃で1時間攪拌したところ、フォームは完全に液状流動化し、アミノリシスが行われたこと

11

が確認できた。

【0048】この流動化物をポンプ（供給手段2）で反応器3へ供給すると共に、水槽41から加圧ポンプ42で加圧され、加熱装置43で加熱された高温高压水を反応器へ供給し、両者を接触させて加水分解反応を行った。加水分解条件は表1に示したとおりである。なお、加水比は、高温高压水（重量）／流動化物中の加水分解対象化合物（重量）である。

【0049】分解反応後の生成物を、反応器3から圧力調節弁31を経て大気圧に減圧した状態で、単蒸留装置（脱水手段51）へ送給し、水と二酸化炭素を除去した。単蒸留装置の底部から、脱水物（TDAとポリオール）を回収した。本実験では、蒸留塔（分離回収手段52）を用いず、回収物中のTDAの量をガスクロマトグラフにより定量し、流動化に利用したTDAを差し引いて、フォームから回収できたTDA量を求め、下式によって回収率を算出した。結果を表1に示した。TDA回収率 [%] = 100 × (回収TDA量 [モル] / ウレタンフォーム合成用TDI量 [モル])

【0050】

【表1】

	温度 ℃	圧力 MPa	加水比 wt/wt	TDA回収率 %
実施例1	250	12	1.0	90
実施例2	250	12	1.8	99
実施例3	250	12	3.0	98

【0051】実施例4

実施例1と同様の装置で、実施例1で製造したウレタンフォームを用い、下記の分解回収実験を行った。上記軟質ポリウレタンフォームを細断してホッパー（投入手段10）へ入れ、一定量のフォームを攪拌機付き槽型反応器（流動化手段1）に投入した。次いで、実施例2において回収した分解回収物を、上記フォームの10倍量投入し、170℃で1時間攪拌したところ、フォームは完全に液状流動化し、アミノリシスが行われたことが確認できた。

【0052】この流動化物を、表2に示した二条件で行った以外は実施例1と同様にして加水分解し、脱水（単蒸留）操作を経て、分解回収物を得た。TDAの回収率 [%] を表2に示した。

【0053】

【表2】

温度 ℃	圧力 MPa	加水比 wt/wt	TDA回収率 %
250	12	1.8	97
270	15	1.8	99

【0054】実施例5

実施例1と同様の装置で、実施例1で製造したウレタン

(7)

特開2000-159925

12

フォームを用い、下記の分解回収実験を行った。上記軟質ポリウレタンフォームを細断してホッパー（投入手段10）へ入れ、一定量のフォームを攪拌機付き槽型反応器（流動化手段1）に投入した。次いで、TDAを上記フォームの3倍量投入し、180℃で1時間攪拌してアミノリシスを行った。

【0055】得られた流動化物を、表3に示した条件で行った以外は実施例1と同様にして加水分解し、脱水（単蒸留）操作を経て、分解回収物を得た。TDAの回収率 [%] を表3に示した。

【0056】

【表3】

温度 ℃	圧力 MPa	加水比 wt/wt	TDA回収率 %
260	16	1.8	99

【0057】実施例6

実施例1と同様の装置で、実施例1で製造したウレタンフォームを用い、下記の分解回収実験を行った。上記軟質ポリウレタンフォームを細断してホッパー（投入手段10）へ入れ、一定量のフォームを攪拌機付き槽型反応器（流動化手段1）に投入した。また、実施例5で得られた脱水操作後の分解回収物を、さらに、15 torr、160℃の条件で単蒸留させて、TDA濃度95%の液状物を回収して、この液を上記フォームの4倍量反応器に投入し、180℃で1時間攪拌し、アミノリシスを行った。

【0058】得られた流動化物を、表4に示した条件で行った以外は実施例1と同様にして加水分解し、単蒸留操作を経て、分解回収物を得た。TDAの回収率 [%] を表4に示した。

【0059】

【表4】

温度 ℃	圧力 MPa	加水比 wt/wt	TDA回収率 %
260	16	1.8	98

【0060】実施例7

実施例1と同様の装置で、実施例1で製造したウレタンフォームを用い、下記の分解回収実験を行った。上記軟質ポリウレタンフォームを細断してホッパー（投入手段10）へ入れ、一定量のフォームを攪拌機付き槽型反応器（流動化手段1）に投入した。また、実施例5で得られた脱水操作後の分解回収物を、15 torr、160℃の条件で単蒸留させて、ポリプロピレングリコールを回収した。このポリプロピレングリコールを上記反応器へ添加して、機械攪拌によってフォームをスラリー状態にした。このスラリーを、表5に示した条件で行った以外は実施例1と同様にして加水分解し、単蒸留操作を経て、分解回収物を得た。TDAの回収率 [%] を表5に示し

13

た。

【0061】

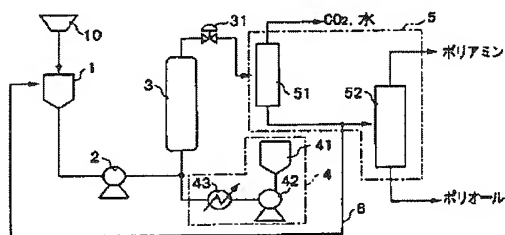
【表5】

温度 ℃	圧力 MPa	加水比 wt/wt	TDA回収率 %
280	20	3.0	98

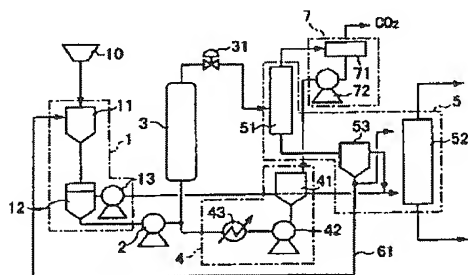
【0062】

【発明の効果】本発明設備は、ポリウレタン樹脂を分解して、ポリウレタン樹脂の原料であるポリアミン化合物やポリオール化合物として回収する設備である。ポリウレタン樹脂を流動化させて加水分解反応に供することができるため、連続化が可能であり、異物などの除去も容易となった。また、固体のポリウレタンを加水分解反応

【図1】



【図3】



(8)

特開2000-159925

14

器に供給する場合に比べ、加水比の低減、反応時間の低減等が可能となり、その結果、反応器容積を小さくすることができる等、種々のコストダウンにつながる。

【0063】さらに、流動化方法としてアミノリシスを採用すれば、加水分解後に生成するポリアミン化合物を循環利用することができる。アミノリシスによって生成したポリオールを加水分解反応の前に分離すれば、設備全体のサイズダウン、ランニングコストダウンがより一層容易となり、実用上極めて有用な発明である。

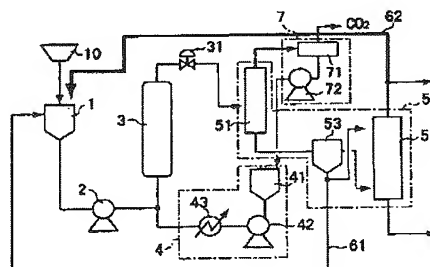
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明設備の一実施例の概略構成図である。

【図2】本発明設備の他の実施例の概略構成図である。

【図3】本発明設備の他の実施例の概略構成図である。

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 村山 公一  
大阪市淀川区十三本町二丁目17番85号 武  
田薬品工業株式会社化学品カンパニー内  
(72)発明者 熊木 高志  
大阪市淀川区十三本町二丁目17番85号 武  
田薬品工業株式会社化学品カンパニー内

(72)発明者 糟谷 文彦  
大阪市中央区備後町4丁目1番3号 株式  
会社神戸製鋼所大阪支社内  
(72)発明者 長瀬 佳之  
神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会  
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内



(9)

特開2000-159925

(72)発明者 中田 誠亮  
大阪市中央区備後町4丁目1番3号 株式  
会社神戸製鋼所大阪支社内

(72)発明者 西田 智  
大阪市中央区備後町4丁目1番3号 株式  
会社神戸製鋼所大阪支社内

Fターム(参考) 4D004 AA07 AC05 BA07 CA34 CB04  
CC03 CC15 DA06 DA07  
4F301 AA29 CA07 CA22 CA23 CA51  
CA65 CA72 CA73